

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

jc872 U.S. PTO
09/923441
08/08/01

In re application of

Yasushi TAKAI et al.

Serial No. [NEW]

Filed August 8, 2001

: Attn: Application Branch

: Attorney Docket No. 2001-1108A

RARE EARTH HYDROXIDE AND METHOD:
FOR THE PREPARATION THEREOF

THE COMMISSIONER IS AUTHORIZED
TO CHARGE ANY DEFICIENCY IN THE
FEE FOR THIS PAPER TO DEPOSIT
ACCOUNT NO. 23-0975.

CLAIM OF PRIORITY UNDER 35 USC 119

Assistant Commissioner for Patents,
Washington, DC 20231

Sir:

Applicants in the above-entitled application hereby claim the date of priority under the International Convention of Japanese Patent Application No. 2000-243354, filed August 10, 2000, as acknowledged in the Declaration of this application.

A certified copy of said Japanese Patent Application is submitted herewith.

Respectfully submitted,

Yasushi TAKAI et al.

By Matthew Jacob
Matthew Jacob
Registration No. 25,154
Attorney for Applicants

MJ/pjm
Washington, D.C. 20006-1021
Telephone (202) 721-8200
Facsimile (202) 721-8250
August 8, 2001

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

1487
JC872 U.S. PTO
09/923441
08/08/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2000年 8月10日

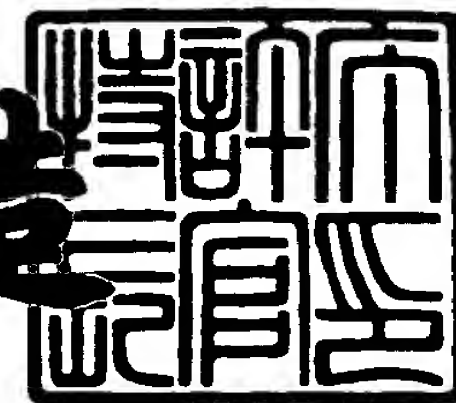
出願番号
Application Number: 特願2000-243354

出願人
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2001年 3月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3015955

【書類名】 特許願

【整理番号】 2000-0222

【提出日】 平成12年 8月10日

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【国際特許分類】 C01F 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社
磁性材料研究所内

【氏名】 高井 康

【発明者】

【住所又は居所】 福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社
磁性材料研究所内

【氏名】 塚谷 敏彦

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100062823

【弁理士】

【氏名又は名称】 山本 亮一

【選任した代理人】

【識別番号】 100093735

【弁理士】

【氏名又は名称】 荒井 鐘司

【選任した代理人】

【識別番号】 100105429

【弁理士】

【氏名又は名称】 河野 尚孝

【選任した代理人】

【識別番号】 100108143

【弁理士】

【氏名又は名称】 嶋崎 英一郎

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 006161

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0006623

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 希土類水酸化物、その製造方法およびそれを用いたセラミックス

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 $L_n(OH)_3$ (L_n は Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu のうち 1 種又は 2 種以上の希土類元素である) で表わされ、X 線回折法による結晶子の粒径が 40 nm 以下であり、塩素 300 ppm 以下、硝酸イオン 100 ppm 以下であることを特徴とする希土類水酸化物。

【請求項 2】 1000℃、1 時間の灼熱減量が理論値 % の ± 2 % 以内であることを特徴とする請求項 1 に記載の希土類水酸化物。

【請求項 3】 上記結晶子が凝集して得られた二次粒子の平均粒径が 0.1 μm 以上 2 μm 以下であることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 に記載の希土類水酸化物。

【請求項 4】 $L_n(OH)_3$ の L_n が Nd であり、色差値 $L^*a^*b^*$ が、 L^* が 90 以上 95 以下、 a^* が 3 以上 6 以下、 b^* が -10 以上 -5 以下であることを特徴とする請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の希土類水酸化物。

【請求項 5】 希土類酸化物と希土類酸化物 1 モルに対して 1.5 モル以上 3 モル以下の水または水蒸気を 30℃ 以上、200℃ 以下で混合することを特徴する請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の希土類水酸化物の製造方法。

【請求項 6】 上記請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の希土類水酸化物を添加材として使用することを特徴する誘電体フィルターまたはセラミックスコンデンサー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、誘電体フィルターやセラミックスコンデンサー等の電子セラミックスや Si_3N_4 、AlN 等の構造材セラミックスの添加材に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

誘電体フィルターやセラミックスコンデンサー等の電子セラミックスや Si_3N_4 、 AlN 等の構造材セラミックスの添加材に希土類元素が使用されている。ランタンやネオジムを添加する場合、一般には酸化物の形で使用されている。ランタンやネオジムの酸化物は吸湿性があり、保存状態によって、一部が水酸化物に変化し、ランタンやネオジムの含有量が経時変化していく。そのため、添加するたびに含有量を測定し直す必要がある。

【0003】

希土類酸化物が吸湿によって経時変化するという問題の解決策として、酸化物の代わりに希土類水酸化物を使用する方法がある。希土類水酸化物の製法としては、湿式法と言われる製造方法で行うのが、一般的である。

湿式法とは通常、希土類水溶液（例えば、硝酸希土類溶液・塩化希土類溶液）とアルカリ溶液（例えば、アンモニア水・水酸化ナトリウム）を室温から高温（ 80°C 程度）までの温度で反応させることにより、濾過性の良い水酸化物を得る。ろ過後、十分に水洗した後、 200°C 以下で乾燥する（特開昭 62-65928 号公報、特開平 09-188515 号公報）。

湿式法で得られた希土類水酸化物は、一次粒子である結晶子は不定形で、X線回折では測定できない。

二次粒子は針状であり、凝集力が強く、粒径が大きい。

【0004】

先に引用した公開公報では、二次粒子径は $2 \sim 100 \mu\text{m}$ 、 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ とされている。粒径が大きいので濾過性は改善されているが、粉碎機・ジェットミル等での粉碎が必要である。粉碎により、ある程度細かくしても、凝集が強いためセラミックス主材への分散は容易ではない。

また、一次粒子が不定形であるため、洗浄性がわるいので、硝酸イオン・塩素・アンモニア・ナトリウムが残留し易い。残留した硝酸イオン・塩素・アンモニアが、セラミックス焼結時に NO_x や塩素ガスとして発生し、炉体を傷め、環境にも好ましくない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

上述の問題点に鑑みて、本発明は、希土類元素含有量の経時変化が少なく、添加するごとに含有量を測定する必要がないもので、結晶水・付着水が少なく、水分を嫌うセラミックスにも適し、セラミックス主材に容易に分散する希土類元素の化合物を提供することを課題とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために、本発明の希土類水酸化物は、一般式 $L_n(OH)_3$ (L_n はY、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Luのうち1種又は2種以上の希土類元素である) で表われ、X線回折法による結晶子の粒径が40nm以下であり、塩素300ppm以下、硝酸イオン100ppm以下であることを特徴とする。1000℃、1時間の灼熱減量が理論値%の±2%以内であること、および上記結晶子が凝集して得られた二次粒子の平均粒径が0.1μm以上2μm以下であることが好ましい。

特に、一般式 $L_n(OH)_3$ の L_n がNdのとき、色差値 $L^*a^*b^*$ が、 L^* が90以上95以下、 a^* が3以上6以下、 b^* が-10以上-5以下であることがより好ましい。

その製造方法は、希土類酸化物と希土類酸化物1モルに対して1.5モル以上3モル以下の水または水蒸気を30℃以上、200℃以下で混合する。

その結果得られた本発明の希土類水酸化物は、誘電体フィルターまたはセラミックスコンデンサーの添加材として使用される。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明者等は、一次粒子（単結晶粒子、結晶子ともいう）、二次粒子（凝集粒子）が細かく、粒度分布がシャープであり、結晶水・付着水が少ない希土類水酸化物がセラミックスの添加材として適していることを知見し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

希土類水酸化物を誘電体フィルターやセラミックスコンデンサー等の電子セラ

ミックスの添加材として使用する場合、その電子セラミックスの主材は、例えばチタン酸バリウムであり、希土類は、酸化チタンと希土類水酸化物を反応させてチタン酸希土類を作り、チタン酸希土類の形で添加する。

チタン酸バリウムや酸化チタンの粒子径は $0.1 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$ 程度である。セラミックス主材に添加する希土類水酸化物は、主材粒子表面を被うように分散することが好ましい。希土類水酸化物の一次粒子径は、主材粒子径の約 10 分の 1 程度の 40 nm 以下が良い。

【 0 0 0 8 】

一次粒子である結晶子粒径の測定は、X線回折の Scherrer 法で行う方法を採用した。また、それ以外の測定方法としては、透過型電子顕微鏡で直接結晶子の写真を撮り、写真から測定する方法もあるが、手間がかかるので、製品の品質管理には適していない。

結晶子粒径が 40 nm より大きいときには、セラミックス主材粒子表面を被うように分散することができない。本発明では、結晶子粒径が 40 nm 以下の範囲の場合、比表面積 (BET) は $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上になる。

従来の湿式法は、原料に硝酸希土類溶液・塩化希土類溶液を使用しているため、製品に塩素や硝酸が残留し易い。

今回提案する希土類水酸化物は、塩素や硝酸の残留が少なく、具体的には、塩素 300 ppm 以下、窒素 100 ppm 以下にすることが容易である。

【 0 0 0 9 】

結晶水・付着水がない希土類水酸化物の 1000°C 、1 時間の灼熱減量は、以下のようになる。

灼熱減量の理論値 (%) = { $1 - (\text{希土類酸化物分子量} / \text{希土類水酸化物分子量})$ } $\times 100$

水酸化イットリウムの 1000°C 、1 時間の灼熱減量 (理論値) は、 19.3% になる。同じように、水酸化ランタンの理論値 14.2% 、水酸化ネオジムの理論値 13.8% 、水酸化ルテチウムの理論値 11.95% になる。

1000°C 、1 時間の灼熱減量の測定誤差は $\pm 1\%$ 程度あるので、結晶水・付着水がない希土類水酸化物の 1000°C 、1 時間の灼熱減量は、理論値 (%) の

± 2 %以内であることが必要である。灼熱減量が理論値 (%) より 2 %を超えて小さいということは、一部未反応な酸化物が残っていることであり、保存状態によっては、吸湿によって経時変化することになる。灼熱減量が理論値 (%) より 2 %を超えて大きいということは、結晶水・付着水があるか、塩素や硝酸等の他の化合物が混入していることが考えられる。

【 0 0 1 0 】

理論的には、結晶子粒径と二次粒子径が同じであれば、粒子が単一分散しており、主材への添加が容易と考えられる。しかし、現実的には、結晶子粒径が 4 0 n m 以下のような細かい場合、単一分散で安定であることは難しい。また、細かい場合、嵩密度が小さくなりすぎて、扱いづらくなる。そこで、粉砕することなく、一次粒子が数個～数十個凝集した二次粒子であることが好ましく、具体的には、二次粒子の平均粒径 D_{50} が 0 . 1 μ m 以上、2 μ m 以下がよい。

ここで、二次粒子の平均粒径 D_{50} は、4 0 W、3 分の超音波分散処理を施した後、レーザ回折法による粒度分布を測定して求める。二次粒子の平均粒径が 0 . 1 μ m 未満では、嵩密度が小さくなりすぎて、嵩が大きくて扱いづらくなる。二次粒子の平均粒径が 2 μ m を超えると、粒径が大きくて、セラミックス主材への分散がし難くなる。二次粒子の平均粒径 D_{50} が 0 . 1 μ m 以上、2 μ m 以下の場合、嵩密度は 0 . 2 ～ 0 . 5 g / c m ³ である。

なお、 D_n は粒子の n % が D_n より小さい直径を有する粒子直径である。

【 0 0 1 1 】

セラミックス主材への分散には結晶子、二次粒子が細かいだけでなく、粒度分布がシャープな方が好ましい。具体的には、4 0 W、3 分の超音波分散処理を施した後、レーザ回折法での粒度分布測定において、分散指数 = $(D_{90} - D_{10}) / (D_{90} + D_{10})$ が 0 . 6 以下であることが好ましい。

たとえば、希土類としてネオジムの場合は、水酸化ネオジムは独自の青紫色である。酸化ネオジムは薄い水色、塩化ネオジムや硝酸ネオジムは赤紫色等である。未反応の酸化ネオジムや塩化ネオジムや硝酸ネオジムが混在すれば、色が変わり、色差値 L a b が変化する。鉄族等の遷移金属が多く混入することによっても、色差値は変化する。本発明の特に水酸化ネオジムは、酸化ネオジムや塩化ネ

オジムや硝酸ネオジムが混在しないもので、鉄族等の遷移金属が 5 0 p p m 以下の水酸化ネオジムの色差値 $L^* a^* b^*$ を測定したところ、 L^* が 9 0 以上 9 5 以下、 a^* が 3 以上 6 以下、 b^* が - 1 0 以上 - 5 以下の範囲であった。

【 0 0 1 2 】

本希土類水酸化物の製造方法は、従来の湿式法とは異なり、工程は簡単である。希土類酸化物が水酸化物に変化するのに必要な水分を徐々に反応させることにより、希土類水酸化物を得る。具体的には、3 0 °C 以上、2 0 0 °C 以下に温度を維持しながら、平均結晶子粒径 1 0 ~ 8 0 n m、平均粒径 0 . 1 ~ 1 0 μ m の凝集粒子である希土類酸化物に希土類酸化物 1 モルに対して 1 . 5 モル以上 3 モル以下の水または水蒸気を徐々に添加・混合する。

水または水蒸気を徐々に加えるのは、ここで起こる反応が発熱反応であるため、一気に反応させるのは危険なためである。

温度が 3 0 °C 以上、2 0 0 °C 以下と範囲が広いのは、希土類元素によって異なるためである。

特に酸化ランタンは比較的反応しやすく、3 0 °C 程度でも反応するが、低い温度では反応に時間がかかる。ランタン以外の希土類酸化物は 7 0 °C 以上の温度が必要である。特に重希土類と呼ばれる元素は、1 0 0 °C 以上必要である。なお、いずれの希土類を用いる場合にも、2 0 0 °C を超えると、水の酸素や大気中の酸素と水酸化物が酸化反応を起こし、酸化物が水酸化物に変化しづらくなり、好ましくない。

このように、酸化物を純水中で高温にて反応させているため、C l、N O₃等の不純物が少なくて済む。

【 0 0 1 3 】

本発明は、誘電体フィルターやセラミックスコンデンサー等の電子セラミックスや S i₃N₄、A l N 等の構造材セラミックスの添加材として適しており、特に、携帯電話等に使用される誘電体フィルターは、B a O · L n₂O₃ · T i₂O₃系の材料を使用している。ここで、L n は Y、L a、C e、P r、N d、S m、E u、G d、T b、D y、H o、E r、T m、Y b、L u のうち 1 種又は 2 種以上の希土類元素である。好ましくは L a、C e、P r、N d、S m がよい。

誘電体フィルターを製造するには、炭酸バリウム・酸化チタンと希土類化合物をボールミルで湿式混合し、脱水・乾燥し、大気中で焼する。できた成分材料に有機バインダーを加え、再度、ボールミルで湿式混合し、噴霧乾燥する。できた造粒粉を成形・焼結・加工して誘電体フィルターに仕上げる。

一般には、希土類化合物として酸化物を使用している。しかし、本発明では、本発明で提案している希土類水酸化物を使用することにより、混合時間や焼結温度を下げることができ、特性の向上も期待できる。

【 0 0 1 4 】

【実施例】

以下、本発明の実施の形態を実施例と比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

〔実施例 1〕

酸化ネオジム（平均結晶子粒径 4 0 n m、平均粒径 5 μ m） 1 6 4 g と純水 2 7 g を 1 リットルビーカに入れて、十分に混合した後、7 0 °C から 1 2 0 °C の範囲で 4 時間保持することにより、水酸化ネオジムを得た。できた水酸化ネオジムの二次粒子の粒度分布を 4 0 W × 3 分の超音波分散処理後、レーザ回折法で測定した。D₁₀ = 0 . 5 6 μ m、D₅₀ = 0 . 8 8 μ m、D₉₀ = 1 . 4 3 μ m であった。分散指数は、0 . 4 3 となる。

結晶子粒径は、X 線回折の S c h e r r e r 法で求めたところ、3 0 n m であった。比表面積（B E T）は 1 0 . 9 m² / g（J I S R 1 6 2 6）であった。

1 0 0 0 °C、1 時間の灼熱減量は 1 3 . 8 % であった。嵩密度は 0 . 3 1 g / c m³ であった。色差値（J I S Z 8 7 2 9）は色彩計で、L* が 9 1 . 7、a* が 4 . 7 4、b* が - 6 . 9 であった。

【 0 0 1 5 】

塩素は比濁法で、窒素は燃焼 - I R 法で測定した。塩素は 1 0 0 p p m 以下、硝酸イオンは 5 0 p p m 以下であった。

できた水酸化ネオジムと炭酸バリウムとチタン酸を B a O · N d₂ O₃ · 5 T i₂ O₃ の比率で合計で 3 0 0 g になるように計量する。水 3 0 0 g を加え、ボール

ミルで 1 2 時間湿式混合した後、全量を 1 0 0 °C、2 4 時間乾燥した。さらに、大気中で 8 0 0 °C、2 時間保持で焼した。得られた粉末に水 4 5 0 g を加え、CMC (カルボキシメチルセルロース) を 0. 6 g 添加し、ボールミルで 1 2 時間湿式混合した後、全量を噴霧乾燥した。得られた造粒粉を 2 0 mm ϕ の金型で、4 9. 0 3 MPa (5 0 0 kg / cm²) で成形した。

大気中で 1 3 5 0 °C、4 時間で焼結した。得られた焼結体は 1 5 mm ϕ \times 5 mm t の大きさに加工した。

2 GHz の周波数における比誘電率 ϵ (2 0 °C) を LCZ メータから求めた。2 0 °C と 8 0 °C の測定値から誘電率の温度係数 τ を求めた。比誘電率 ϵ は 8 0、誘電率の温度係数 τ は - 1 0 ppm / °C であった。

【0 0 1 6】

[比較例 1]

塩化ネオジム溶液 (ネオジム濃度 0. 1 モル / リットル) 0. 5 リットルを 2 リットルビーカーに入れて、8 0 °C に保持しながら、アンモニア水溶液 (アルカリ濃度 0. 3 モル / リットル) 0. 6 リットルを攪拌翼 3 0 0 rpm で攪拌しながら、約 1 時間で投入した。その後、濾過、水洗し、得たケーキを 1 1 0 °C、2 4 時間で乾燥した。できた水酸化ネオジムの色差値は、 L^* が 8 7. 4、 a^* が 6. 6、 b^* が - 1 0. 4 であった。

二次粒子の粒度分布をレーザ回折法で測定した。 $D_{10} = 2. 6 \mu\text{m}$ 、 $D_{50} = 1 5. 3 \mu\text{m}$ 、 $D_{90} = 8 5. 3 \mu\text{m}$ であった。分散指数は、0. 9 4 となる。結晶子粒径は、X 線回折の Scherrer 法で試みたが、不定形で測定できなかった。比表面積 (BET) が $2 6 \text{ m}^2 / \text{g}$ であった。

1 0 0 0 °C、1 時間の灼熱減量は 1 6. 6 % であった。嵩密度は $0. 6 \text{ g} / \text{cm}^3$ であった。

【0 0 1 7】

塩素は比濁法で、窒素は燃焼 - IR 法で測定した。塩素は 1 0 0 0 ppm、硝酸イオンは 1 0 0 ppm であった。

得られた水酸化ネオジムと炭酸バリウムとチタン酸を $\text{BaO} \cdot \text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{Ti}_2\text{O}_3$ の比率で合計で 3 0 0 g になるように計量する。水 3 0 0 g を加え、ボー

ルミルで12時間湿式混合した後、全量を100℃、24時間乾燥した。さらに、大気中で800℃、2時間保持で焼した。得られた粉末に水450gを加え、CMCを0.6g添加し、ボールミルで12時間湿式混合した後、全量を噴霧乾燥した。得られた造粒粉を20mmφの金型で、49.03MPa (500kg/cm²) で成形した。

【0018】

大気中で1350℃、4時間で焼結した。得られた焼結体は15mmφ×5mmの大きさに加工した。

2GHzの周波数における比誘電率 ϵ (20℃) をLCZメータから求めた。20℃と80℃の測定値から誘電率の温度係数 τ を求めた。比誘電率 ϵ は78、誘電率の温度係数 τ は-20ppm/℃であった。

【0019】

実施例と比較例とを対比して分かるように、本発明の製法で製造した水酸化ネオジムと湿式法で製造した水酸化ネオジムの物性値は異なっている。

実施例の水酸化ネオジムの結晶子粒径は30nm、二次粒子は平均粒径が約0.9 μ m ($D_{50}=0.56\mu$ m)、色差値 L^* が91.7、 a^* が4.74、 b^* が-6.9であった。塩素は100ppm以下、硝酸イオンは50ppm以下であった。それに対して、比較例の水酸化ネオジムの二次粒子は15.3 μ m、色差値 L^* が87.4、 a^* が6.6、 b^* が-10.4であった。塩素は1000ppm、硝酸イオンは100ppmであった。

【0020】

この物性の違いが希土類水酸化物と炭酸バリウムおよび酸化チタンとの反応性の違いに影響していると考えられる。それが、電子セラミックスの比誘電率 ϵ 、誘電率の温度係数 τ に影響している。

誘電率の温度係数 τ が小さい本発明の希土類水酸化物が電子セラミックスの添加材に適している。温度係数は-10ppm/℃であり、温度係数が小さいことにより、携帯電話や家電製品の使用温度-20～80℃程度における誘電率が安定するものである。

【0021】

【発明の効果】

本発明では、誘電体フィルターやセラミックスコンデンサー等の電子セラミックスや $\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{AlN}$ 等の構造材セラミックスの添加材に適した希土類水酸化物であって、保管中にも吸湿することが殆どなく、結晶水・付着水が少なく、セラミックス主材に容易に分散する希土類水酸化物が得られる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 希土類元素含有量の経時変化が少なく、添加するごとに含有量を測定する必要がない、セラミックス主材に容易に分散する希土類元素の化合物を提供する。

【解決手段】 本発明の希土類水酸化物は、一般式 $L_n(OH)_3$ (L_n は Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu のうち 1 種又は 2 種以上) で表わされ、X 線回折法による結晶子の粒径が 40 nm 以下であり、塩素 300 ppm 以下、硝酸イオン 100 ppm 以下であることを特徴とする。1000℃、1 時間の灼熱減量が理論値%の±2%以内であること、および上記結晶子が凝集して得られた二次粒子の平均粒径が 0.1 μm 以上 2 μm 以下であることが好ましい。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000002060]

1. 変更年月日 1990年 8月22日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都千代田区大手町二丁目6番1号
氏 名 信越化学工業株式会社